

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-200034

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl.

C08G 77/58  
C08G 79/14

(21)Application number : 04-360551

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 28.12.1992

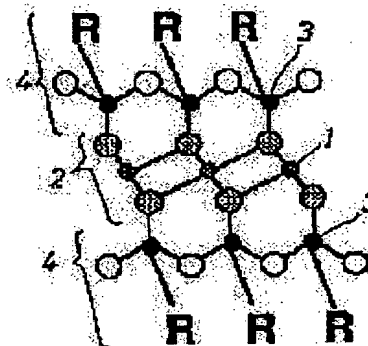
(72)Inventor : TANI MASAOKI  
FUKUSHIMA YOSHIKI  
OKADA AKANE

## (54) LAYERED ORGANOSILICON POLYMER, ITS MOLDING AND THEIR PREPARATION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polymer having both the feature of an inorganic material and the feature of an organic material by reacting an organoalkoxysilane having an alkoxyl group and an organic group with a salt of a metal or the like in a weakly alkaline liquid.

**CONSTITUTION:** An organoalkoxysilane having an alkoxyl group and an organic group and an inorganic salt, organic salt or alkoxide of a metal selected from among Mg, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Li, V and Zr and optionally a silicon alkoxide are dissolved or dispersed in an inorganic polar solvent, an organic polar solvent or a mixture thereof, and an alkali is further added to the mixture to make it weakly alkaline. Thus, optionally after aging, a layered organosilicon polymer which is a laminate of a tetrahedral sheet 4 having silicon or a metal as the central metal with an octahedral sheet 2 having a metal as the central atom, wherein part or all of the silicon or metal atoms as the central atoms of the tetrahedral sheet 4 are covalently bonded with an organic group can be obtained.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200034

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 G 77/58

79/14

識別記号

NUM

NUR

庁内整理番号

8319-4J

7308-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-360551

(22)出願日 平成4年(1992)12月28日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 谷 昌明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

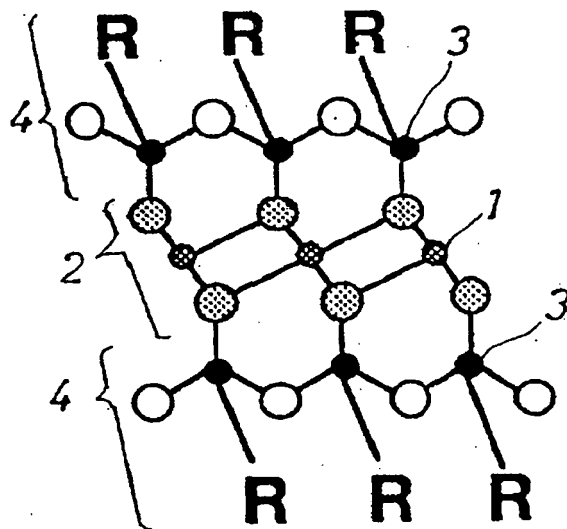
(54)【発明の名称】 層状有機ケイ素系ポリマー、その成形体及びこれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】無機材料と有機材料との特徴を併せ持つ無機-有機ハイブリッド材料と、これを利用したコート材を提供する。

【構成】アルコキシ基と有機基とを備えたオルガノアルコキシシランを金属の塩あるいはアルコキシドと弱アルカリ性の液中で反応させる。これにより、ケイ素4面体シートと金属8面体シートとの積層体であって、4面体シートの中心原子に共有結合によって有機基が結合した層状有機ケイ素系ポリマーを得る。上記の有機基として重合可能な官能基を含むものを用いた場合、層状有機ケイ素系ポリマーを生成した後に官能基を重合させることにより、堅牢なコート材を得る。

【効果】本発明の材料は、高硬度や耐熱性等の無機材料の特徴と、可撓性や常温での成膜性等の有機材料の特徴とを併せ持つ。更に、有機溶媒や有機物相との親和性も良い。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ケイ素又は金属を中心原子とする4面体シートと金属を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる結晶性層状ポリマーであって、前記4面体シートの中心原子であるケイ素又は金属の一部ないし全部の原子がそれぞれ共有結合により有機基と結合していることを特徴とする層状有機ケイ素系ポリマー。

【請求項2】下記a)及びb)、更に必要に応じてc)を、d)の液中に溶解又は分散させ、更にアルカリを加えてpHを弱アルカリ性に調整し、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て請求項1に記載の層状有機ケイ素系ポリマーを得ることを特徴とする層状有機ケイ素系ポリマーの製造方法。

a) 少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基とを有するオルガノアルコキシシラン。

b) Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうち少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド。

c) 少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d) 無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【請求項3】請求項1に記載の層状有機ケイ素系ポリマーであってその有機基に重合可能な官能基を含むものが、任意の特定の形状に成形され、かつ前記有機基がその官能基の重合反応により互いに結合していることを特徴とする層状有機ケイ素系ポリマーの成形体。

【請求項4】下記a)及びb)、更に必要に応じてc)を、d)の液中に溶解又は分散させ、更にアルカリを加えてpHを弱アルカリ性に調整し、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て請求項1に記載の層状有機ケイ素系ポリマーを得た後、これに任意の特定の形状を与え、かつ有機基の官能基に重合反応を起こさせて有機基を互いに結合させることを特徴とする層状有機ケイ素系ポリマーの成形体の製造方法。

a) 少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基とを有する重合可能な官能基を含むものとを有するオルガノアルコキシシラン。

b) Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうち少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド。

c) 少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d) 無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、層状有機ケイ素系ポリマー、その成形体及びこれらの製造方法に関し、さらに詳しくは、コート材、樹脂へのフィラーあるいは種々の

機能性材料等への利用が可能な層状有機ケイ素系ポリマー、このポリマーの有機部を反応・結合させると共に層状のコート材やその他の目的に応じた各種の形状に成形した成形体、および、これら層状有機ケイ素系ポリマー、その成形体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、コート材、成形体等の主成分材料あるいはフィラーとしての無機材料は高硬度、耐熱性等の特徴を持つが、液相もしくは溶液から迅速に緻密な固相を形成するには加熱焼成を必要とする。また、有機溶媒や有機物相との親和性が良くない。一方、有機材料は可撓性や常温での迅速な成膜性等の特徴を持つが、硬度や耐熱性が劣るという欠点がある。このため、従来より、無機材料と有機材料との上記の特徴を併せ持ち、しかも上記の欠点を可及的に制限した無機-有機ハイブリッド材料と、かかる材料を、例えば室温付近の温度等の容易な条件下で迅速に製造できる有効な製造方法の開発が要望されている。

【0003】かかる要望に応えようとする技術の一つとして、特開平1-108272号公報には、無機-有機ハイブリッド塗料が開示されている。この塗料は、エポキシシランの部分加水分解物とカルボニル基含有化合物と非シランベースの脂肪族ポリアミンとの反応生成物とからなる耐摩耗性コーティング材料である。

【0004】しかしこの場合、塗膜中の無機構造は有機ポリマーに導入された一部分に限られ、しかも室温付近での有機反応による塗膜形成中に無機構造部分が成長したり、成膜したりすることがないため、無機材料の特徴を十分に発現させることができず、有機ポリマーに比べて飛躍的な性能向上は望めない。

【0005】次に、例えば本件出願人の出願に係る特開昭62-74957号公報には、本発明とは利用分野が一致していないが、無機-有機ハイブリッド材料である有機化粘土（層状粘土鉱物の層間にイオン交換反応により有機化合物を導入した層間化合物）が開示されている。かかる有機化粘土は、上記出願に係る発明の目的を達成する上では極めて有効であるが、本発明が目的とする分野への適用においては以下の①～③の点で必ずしも十分なものではない。

【0006】①イオン化の困難な有機物、例えば、エポキシ部分を含むものや、末端にアミノ基を有するもの、を導入することができない。

②粘土固有のイオン交換容量までしか有機物を導入できない。例えば、代表的な層状粘土鉱物であるナトリウム型モンモリロナイトの場合、有機物イオンの理論的な導入可能量はケイ素原子1個あたり0.0825個であり、イオン交換容量の大きい雲母系の粘土鉱物でもこの3倍量程度が上限である。更に、実際には層状粘土鉱物の完全な分散（完全な層間分離）が困難であることも考慮する必要がある。

③有機物と層状粘土鉱物とはイオン結合によって結合しているため、実用の際の各種の操作（例えば、コート材やフィラーとして使用する際の他の組成成分との混合）において、有機物がイオン交換反応により層状粘土鉱物から遊離するおそれがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本願発明は、以下の諸点を、その解決すべき課題とする。

【0008】（第一の課題）第一に、無機構造部分が十分に成長すると共に、これに対して十分な量の有機物が導入され、しかも両者間には堅牢な結合が形成されている構造の無機-有機ハイブリッド材料を提供すること。

【0009】（第二の課題）第二に、上記の無機-有機ハイブリッド材料を、有機物が損なわれないような容易な条件下で迅速に製造できる有効な製造方法を提供すること。更に望ましくは、かかる方法において導入する有機物の種類に重大な制約がないこと。例えば、イオン化の困難な有機物でも容易に導入できること。

【0010】（第三の課題）第三に、上記の無機-有機ハイブリッド材料のコート材、フィラー等への実用を考慮し、無機-有機ハイブリッド材料において、その成長した無機構造部分と十分な量の有機物部分とを有効に利用して堅牢で緻密な固相が形成された成形体を提供すること。

【0011】（第四の課題）第四に、上記の成形体を、有機物部分が損なわれないような容易な条件下で迅速に製造できる製造方法を提供すること。

【0012】

【着眼点】上記の諸課題を解決するため、本願発明者は、無機-有機ハイブリッド材料の無機構造部分として、結晶性で、耐熱性が高く、成形性が良い等の多くの長所を有する層状粘土鉱物に着目し、これにSi-C共有結合によって有機基が導入された構造を実現しようとした。

【0013】ところで、既に完成した層状粘土鉱物の構造中のSiに共有結合した状態の有機基を導入することは困難である。

【0014】一方、層状粘土鉱物の合成過程においてこのような有機基を導入することは、ケイ素四面体の一部に有機基が直接に結合することを意味し、このような場合、従来の常識では、ケイ素の結合の数の不足からケイ素四面体シートは形成され得ず、ひいては層状粘土鉱物の構造も形成され得ない、と考えるのが普通である。しかし本願発明者は、これが実際に可能であることを今回初めて確認し、本願発明を完成した。

【0015】

【課題を解決するための手段】

（第一の課題を解決するための手段）第一の課題を解決するための第一発明（請求項1に記載の発明）の構成は、ケイ素又は金属を中心原子とする4面体シートと金

属を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる結晶性層状ポリマーであって、前記4面体シートの中心原子であるケイ素又は金属の一部ないし全部の原子がそれぞれ共有結合により有機基と結合している層状有機ケイ素系ポリマーである。

【0016】（第二の課題を解決するための手段）第二の課題を解決するための第二発明（請求項2に記載の発明）の構成は、下記a）及びb）、更に必要に応じてc）を、d）の液中に溶解又は分散させ、更にアルカリを加えてpHを弱アルカリ性に調整し、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て第一発明に記載の層状有機ケイ素系ポリマーを得る層状有機ケイ素系ポリマーの製造方法である。

a）少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基とを有するオルガノアルコキシシラン。

b）Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうち少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド。

c）少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d）無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【0017】（第三の課題を解決するための手段）第三の課題を解決するための第三発明（請求項3に記載の発明）の構成は、第一発明に記載の層状有機ケイ素系ポリマーであってその有機基に重合可能な官能基を含むものが、任意の特定の形状に成形され、かつ前記有機基がその官能基の重合反応により互いに結合している層状有機ケイ素系ポリマーの成形体である。

【0018】（第四の課題を解決するための手段）第四の課題を解決するための第四発明（請求項4に記載の発明）の構成は、下記a）及びb）、更に必要に応じてc）を、d）の液中に溶解又は分散させ、更にアルカリを加えてpHを弱アルカリ性に調整し、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て第一発明に記載の層状有機ケイ素系ポリマーを得た後、これに任意の特定の形状を与え、かつ有機基の官能基に重合反応を起こさせて有機基を互いに結合させる層状有機ケイ素系ポリマーの成形体の製造方法である。

a）少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基とであって重合可能な官能基を含むものとを有するオルガノアルコキシシラン。

b）Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうち少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド。

c）少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d）無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【0019】

## 【作用・効果】

(第一発明の作用・効果) 層状有機ケイ素系ポリマーは、その無機構造部分が、ケイ素又は金属を中心原子とする4面体シートと金属を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる結晶性層状ポリマーとして高度に発達した構造を有するため、高硬度、高耐熱性等の無機材料の特徴を良好に発現できる。

【0020】また、前記4面体シートの中心原子であるケイ素又は金属につき、必要に応じた程度において、その一部又は全部の原子がそれぞれ有機基と結合しているため、有機基の導入可能量は最大限で四面体の中心原子1個あたり1~3個という十分過ぎる程の有機部分を導入できる。従って、例えばコート材等として使用する際の可撓性や常温での迅速な成膜性等の有機材料の特徴を確保でき、かつ、例えばフィラー等として使用する際の有機溶媒や有機物相との親和性も確保される。

【0021】さらに、有機側鎖は共有結合によって4面体シートの中心原子に結合しているため両者の結合が堅牢であり、例えば、コート材やフィラーとして使用する際の他の組成成分との混合等、実用にあたり各種の操作を行なっても両者の結合が損なわれることがない。

【0022】(第二発明の作用・効果) 第二発明は、前記したように、層状粘土鉱物のケイ素四面体を構成するケイ素に、Si-C共有結合によって有機基が導入された構造を初めて可能にした方法である。

【0023】本発明において層状有機ケイ素系ポリマーが合成されるメカニズムは必ずしも明確ではないが、前記a)、b)あるいはc)をd)の液中に溶解又は分散させてpHを弱アルカリ性に調整すると、金属を中心原子とする8面体シートの結晶構造が先行して成長しつつ、これに追従してオルガノアルコキシシランのケイ素がアルコキシ基の加水分解の後の脱水縮合により8面体シートに結合し、このケイ素を中心に4面体シートの結晶構造も成長して行くものと推定している。従ってケイ素四面体の一部に有機基が直接に結合した状態でも、ケイ素四面体シートは8面体シートに追従して形成され、結局、層状有機ケイ素系ポリマーが形成されることになる、と考えている。

【0024】なお、シリコンアルコキシドもオルガノアルコキシシランと同様にして層状有機ケイ素系ポリマーに組み込まれるが、これは有機基を有しないので、シリコンアルコキシドをオルガノアルコキシシランに対して所定の比率で併用することにより、層状有機ケイ素系ポリマーにおける有機基の割合を調整できる。

【0025】そして、有機基の導入のためにイオン交換反応を利用しないため、イオン化の困難な有機物、例えばエポキシ部分を含むものや、末端にアミノ基を有するものも有機基として導入することができる。また、第二発明の方法は、容易かつ温和な条件下での層状粘土鉱物の合成を特徴とする特開平3-199118号公報記載

のフィロ珪酸塩の製造方法に準じたプロセスを採用しており、有機基が高温あるいは極端なpHにより損なわれることがない。

【0026】更に、原料系におけるオルガノアルコキシシランあるいはシリコンアルコキシドの使用量を調整することにより、層状有機ケイ素系ポリマーにおける有機基の割合、ひいてはその有機材料的な特徴の発現度合いやフィラーとしての親和性の程度を任意にコントロールできる。

【0027】(第三発明の作用・効果) 第三発明の成形体は、前記第一発明の層状有機ケイ素系ポリマーが備える全ての特徴を維持し、更に、有機基がその官能基の重合反応により互いに結合しているため、硬度、耐熱性等が一層向上する。また、成形体がコート材として膜状に形成されている場合、多数の無機層状ポリマーが緻密に積層した上に有機基同士が結合して積層構造を強化するので、非常に優れたコート材となる。

【0028】(第四発明の作用・効果) 本発明において、層状有機ケイ素系ポリマーを得るまでのプロセスでの作用・効果は前記第二発明と同様である。その後、官能基に重合反応をおこさせる過程は、有機基相互の結合反応であって容易な条件で迅速に行うことができ、有機基が損なわれることはない。

## 【0029】

【実施態様】次に、本願第一〜第四発明の実施態様を説明する。

(第一発明の実施態様) 第一発明の層状有機ケイ素系ポリマーには、8面体シートの両側に4面体シートが形成されたいわゆる2:1型構造のものと、8面体シートの片側に4面体シートが形成されたいわゆる1:1型構造のものとがある。少なくとも有機基を多く含ませたい場合や、有機基相互の結合強度を向上させたい場合には、2:1型構造のものが、より望ましい。

【0030】図1は2:1型構造の層状有機ケイ素系ポリマーの一例(4面体シートの中心原子がケイ素であり、各ケイ素原子に1個の有機基が結合しているもの)の部分構造を示し、金属原子1を中心とする8面体シート2の両側に、ケイ素原子3を中心とする4面体シート4が形成されている。そして、上記ケイ素原子3には、4面体シート4の一部を構成するものとして、有機基Rが共有結合により結合している。

【0031】4面体シートの中心原子はケイ素である場合のほか、その一部ないし全部がAl、Fe、Ge、P等である場合もある。4面体シートの中心原子がFe、Ge、P等となるのは、ケイ素との中心原子置換による。8面体シートの中心原子はMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうちの1種類又は2種類以上の金属原子からなっている。

【0032】この明細書において、有機基とは、アルコキシ基を含まない概念である。有機基としては、層状有

10

20

30

40

50

機ケイ素系ポリマーに導入可能でかつこのポリマーに有機材料の特徴を付与し得るものは、いずれも用い得る。そしてこれらの有機基は重合可能な官能基を含むものでも、これを含まないものでも良い。4面体シートの中心原子の一部ないし全部に対し、1～3個の有機基が共有結合によって結合している。

【0033】(第二発明の実施態様)

a) のオルガノアルコキシシランは、層状有機ケイ素系ポリマーにおける4面体シートの中心原子と有機基とを供給するものであり、少なくとも一のアルコキシ基(4面体シートの中心原子であるケイ素が8面体シートと結合するために必要である。)と、少なくとも一の有機基とを有するものをいう。従って、アルコキシ基3:有機基1の比率のものから、アルコキシ基1:有機基3の比率のものまで使用できる。

【0034】b) の金属の無機塩或いは有機塩は、層状有機ケイ素系ポリマーにおける8面体シートの中心原子を供給するものであり、金属の種類としてはMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうちの1種類又は2種類以上が用いられる。そしてこれらの金属と塩を形成すべき無機酸あるいは有機酸の種類は限定されない。これらの金属の一部のものは、本発明の実施過程において、4面体シートの中心原子であるケイ素と置換することがある。

【0035】c) のシリコンアルコキシドは、層状有機ケイ素系ポリマーにおける有機基の含有量を調整するために、必要に応じてオルガノアルコキシシランと併用するものであり、少なくとも一のアルコキシ基を有し、かつ有機基を有しないものをいう。従って、アルコキシ基を1個有するものから、4個有するものまで使用できる。

【0036】a) [あるいはa) とc)] と、b) との使用量の比率を選択することにより、前記2:1型あるいは1:1型の層状有機ケイ素系ポリマーを選択的に製造することができる。要するに、8面体シートの中心原子となる金属原子と、4面体シートの中心原子となるケイ素原子との当量比の問題である。

【0037】例えば、金属原子:ケイ素原子が1:0.5～1:1ぐらいの比率では1:1型の層状有機ケイ素系ポリマーが、また、金属原子:ケイ素原子が1:2～3:4ぐらいの比率では2:1型の層状有機ケイ素系ポリマーが生成する。

【0038】d) の溶媒は、無機極性溶媒としての水、あるいは有機極性溶媒としてのアルコール、アセトン、有機酸、無機酸等のうちの1種類、又はこれらの2種類以上の混合溶媒である。

【0039】a) 及びb)、更に必要に応じてc) は、d) の溶媒に必ずしも完全に溶解する必要はなく、ある程度の分散状態であっても足りる。かかる溶解液又は分散液に加えるアルカリは、その種類を問わない。

【0040】アルカリ添加によって調整される弱アルカリ性のpHとは、原料系の選択等の要因により一律には規定できないが、例えばpH8～10程度をいう。要するに層状有機ケイ素系ポリマーとしての結晶化、即ちゲル化が希望する程度以上の速度で起こるpHであり、かつ有機基が損なわれるような強アルカリ性でなければ良い。上記のゲル化プロセスは室温程度の温度でも十分に起こるが、有機基を損なわない程度の一定の高い温度条件下でゲル化させても良い。

10 【0041】ゲル化プロセスは、原料系の選択や、反応条件次第で、直ちに完了する場合もあり、ある程度(例えば1～2日間程度)のエージングを要する場合もある。得られた結晶状の層状有機ケイ素系ポリマーは、一旦溶媒を排除して乾燥粉末として回収しても良く、ゲル状のままでもコート材等の用途に用いても良い。

【0042】(第三発明の実施態様) 重合可能な官能基とは、例えば、ヘテロ原子や不飽和結合が代表的であるが、二つの官能基によって重合するようなもの、例えば、アミド結合を形成し得るアミノ基とカルボキシル基との組み合わせのようなものでも良く、要するに重合反応を起こし得る官能基であればその種類を問わない。

【0043】第三発明における上記以外の点の実施態様は、前記第一発明の実施態様と同様である。

【0044】(第四発明の実施態様)

【0045】層状有機ケイ素系ポリマーに与えられる形状は、例えば成形体がコーティング膜であるときは膜状であり、型をもって成形されるときはその型の形状である。いずれにせよ、成形体が成形される手段、プロセス、あるいはその形状は、第三発明の成形体の用途によって全く区々であり、何等限定しない。

【0046】成形後の官能基の重合反応は、加熱その他の公知の任意の手段によって起こさせることができ、その手段の内容は限定しない。

【0047】第四発明における上記以外の点の実施態様は、前記第二発明の実施態様と同様である。

【0048】

【実施例】

(実施例1: アクリル-Niハイブリッド粘土の合成)  
イオン交換水200gに塩化Ni六水和物1.96gを溶かした。これにメタノール50gで希釈した3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.73gを加えて1時間良く攪拌した。ここへ1Nの水酸化ナトリウム水溶液16.5mlを2ml/分の割合で加えるとゲルが生じた。これを室温で2日間放置した。その後濾過、水洗及び真空乾燥を行い、層状有機ケイ素系ポリマーであるアクリル-Niハイブリッド粘土を得た。

【0049】この生成物のX線回折による評価では、図2に示すように001のピークを持つスメクタイト的なパターンが現れ、結晶構造の形成が示唆された。また、赤外吸光分析(IR)による評価では、図3に示すよう

に $1720\text{ cm}^{-1}$  (カルボニル基) や $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ 二重結合) のピークからアクリル基が存在していることを確認した。

【0050】また、図4に示すように、熱重量減少(TG)の測定では約 $350^\circ\text{C}$ まで重量減少が殆ど見られず、層状有機ケイ素系ポリマーに含まれる有機基がかなりの耐熱性をしめすことが分かった。

【0051】(実施例2: アクリル-Si-Mgハイブリッド樹脂膜の製造) イオン交換水200gに塩化Ni六水和物1.96gを溶かした。これにメタノール50gで希釈した3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.73gを加えて1時間良く攪拌した。ここへ1Nの水酸化ナトリウム水溶液16.5mlを2ml/分の割合で滴下して加えるとゲルが生じた。暫く攪拌し続けた後、これを濾過、洗浄して、湿ったままのゲル体を得た。このゲル体に1,000mlのトルエンを加えて攪拌した後、ロータリーエバポレータで濃縮すると、透明な膨潤ゲル体を得られた。

【0052】上記の膨潤ゲル体をアクリル板に塗布し、乾燥したところ、透明な膜が得られた。この膜は粘調性で爪によって容易に傷が付くものであった。しかし、この膜に高圧紫外線ランプにより1時間紫外線を照射したところ、膜が硬化した。この塗膜の鉛筆硬度を測定したところ、9H以上であった。

【0053】(実施例3: アクリル-Mgハイブリッド粘土の合成) イオン交換水200gに塩化Mg六水和物1.68gを溶かした。これにメタノール50gで希釈した3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTS)2.73gを加えて1時間良く攪拌した。ここへ更に1N水酸化ナトリウム水溶液16.5mlを2ml/分の割合で加えるとゲルが生じた。これを室温で2日間放置し、その後濾過、水洗、エタノールによる洗浄及び真空乾燥を行い、アクリル-Mgハイブリッド粘土を得た。

【0054】比較のためシリコンアルコキシドを使って粘土鉱物を合成した。イオン交換水200gに塩化Mg六水和物1.68gを溶かした。これにメタノール50gで希釈したテトラメチルオルトシリケート(TMOS)1.67gを加えて1時間良く攪拌した。ここへ更に1N水酸化ナトリウム水溶液16.5mlを2ml/分の割合で加えるとゲルが生じた。これを室温で2日間

放置し、その後濾過、水洗、エタノールによる洗浄及び真空乾燥を行い、Mg含有粘土鉱物(TMOS粘土)を得た。

【0055】このアクリル-Mgハイブリッド粘土についてのX線回折による評価(図5)では、001のピークを持つスメクタイト的なパターンが現れ、結晶構造の形成が示唆された。また、この両者について $^{29}\text{Si}$ パルスNMRを測定した(図6)。その結果、どちらもアモルファスに由来するブロードなピークがみられず、比較的結晶性の良いことが分かった。

【0056】同図に参考として挙げた、原料であるMPTSのNMR周波数シフトはTMOSのそれに比べて小さいが、これはTMOSが4つのSi-O結合を持つものに対してMPTSではそのうちの1つがSi-C結合であることに由来する。アクリル-Mgハイブリッド粘土とTMOS粘土のNMR周波数シフトも同様の関係にあることから、アクリル-Mgハイブリッド粘土中のSiもSi-C結合を持っていることが分かる。

【0057】また、アクリル-Mgハイブリッド粘土について $^{13}\text{C}$ NMRを測定した(図7)。参考として挙げたMPTSとの対比から、MPTSでSiと結合している有機構造がそのまま存在していることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】層状有機ケイ素系ポリマーの構造図

【図2】アクリル-Niハイブリッド粘土のXRDパターン

【図3】アクリル-Niハイブリッド粘土の赤外吸光分析チャート

【図4】アクリル-Niハイブリッド粘土の熱重量減少(TG)

【図5】アクリル-Mgハイブリッド粘土のXRDパターン

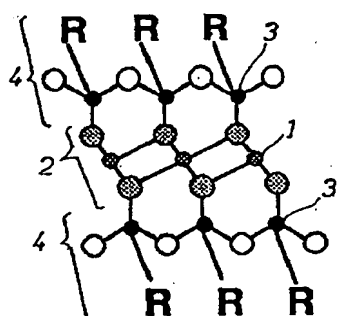
【図6】アクリル-Mgハイブリッド粘土とTMOS粘土の $^{29}\text{Si}$ NMRスペクトル

【図7】アクリル-Mgハイブリッド粘土の $^{13}\text{C}$ NMRスペクトル

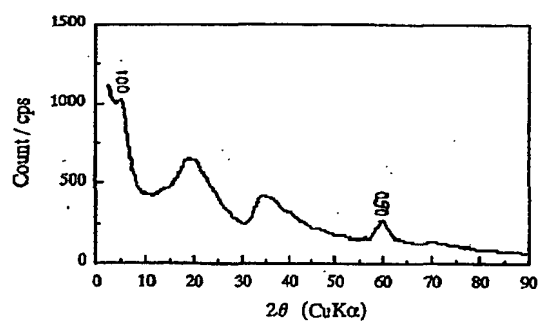
【符号の説明】

- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 金属原子   |
| 2 | 8面体シート |
| 3 | ケイ素原子  |
| 4 | 4面体シート |

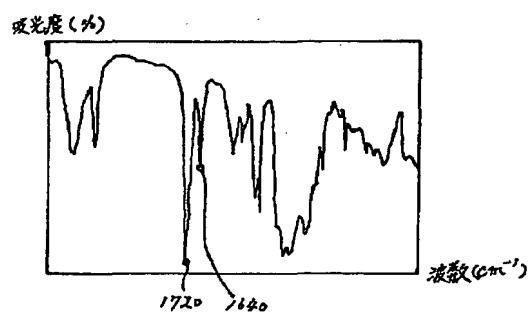
【図1】



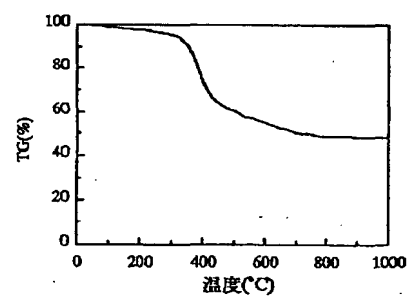
【図2】



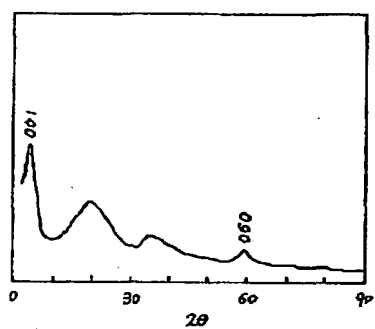
【図3】



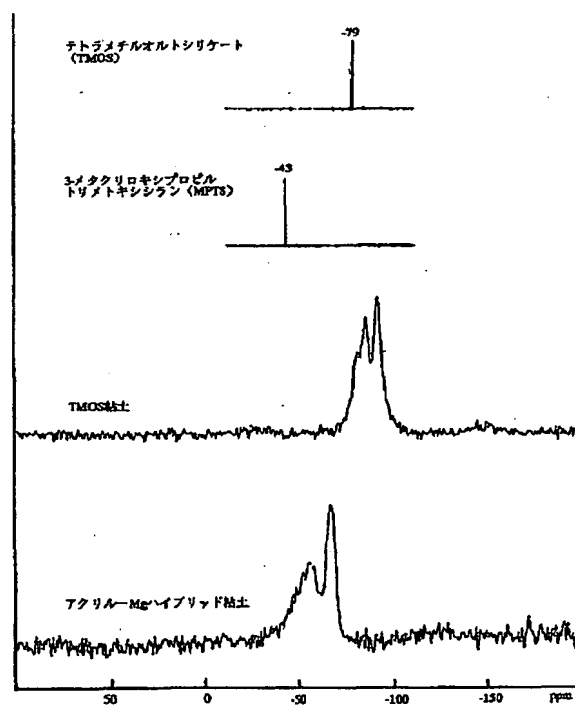
【図4】



【図5】



【図6】





【図7】

